

废旧锂离子电池中钴和锂的回收及综合利用

潘晓勇, 彭 玲, 陈伟华, 韦泽平, 卢 潇, 陈 正, 王 婕

(四川长虹电器股份有限公司, 绵阳 621000)

摘 要: 采用湿式破碎分选, 硫酸-硫代硫酸钠浸出, 碱和 P204 萃取除杂, P507 萃取分离钴和锂, 用草酸和碳酸钠沉淀法从废旧锂电池中回收草酸钴和碳酸锂, 研究废旧锂离子电池的综合利用。结果表明: 湿式破碎分选能有效分离出约 97%(质量分数)的铜铝混合物、有机薄膜、钴酸锂和碳粉混合物, 且能防止氟化氢气体的生成; 硫酸-硫代硫酸钠浸出含少量铜、铝的钴酸锂和碳粉混合物最佳条件如下: 氢离子浓度 3 mol/L、硫代硫酸钠浓度 0.25 mol/L、液固比 15:1(液体体积与固液质量之比, mL/g)、反应温度 90 ℃、反应时间 2.5 h, 钴和锂的浸出率大于 97%; 通过除杂能有效去除大部分镍、铜和铝等杂质, 制得草酸钴纯度为 98.4%, 碳酸锂纯度为 99.3%。

关键词: 废旧锂离子电池; 回收; 破碎分选; 浸出; 除杂; 沉淀

中图分类号: X705

文献标志码: A

Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries and their comprehensive utilization

PAN Xiao-yong, PENG Ling, CHEN Wei-hua, WEI Ze-ping, LU Xiao, CHEN Zheng, WANG Jie

(Sichuan Changhong Electric Co., Ltd., Mianyang 621000, China)

Abstract: Cobalt oxalate and lithium carbonate were recovered from spent lithium-ion batteries via several processes, including wet crushing and separation, leaching with the mixture of sulphuric acid and sodium thiosulfate, purification with alkali and P204, and extraction separation with P507. The results show that about 97% (mass fraction) copper aluminum mixture, organic membrane, lithium cobalt oxide and carbon powder mixture can be effectively separated by wet crushing and separation. This process can also prevent the generation of hydrogen fluoride. Moreover, the optimal condition for the process is as follows: 3 mol/L hydrogen ion and 0.25 mol/L sodium thiosulfate, ratio of liquid to solid 15:1 (ratio of liquid volume to solid mass, mL/g), leaching temperature 90 ℃, leaching time 2.5 h, extraction rates of cobalt and lithium over 97%. Subsequently, most impurities, such as nickel, copper and aluminum, can be removed by the following purification. The final purities of cobalt oxalate and lithium carbonate reach 98.4% and 99.3%, respectively.

Key words: spent lithium-ion batteries; recovery; crushing and separation; leaching; purification; precipitation

据工业与信息部统计, 截止 2009 年底, 我国手机用户已达 74 738.4 万户。更新手机的平均周期在 2 a 左右, 据预测, 仅 2008 年我国手机报废量就达 7 700 万部^[1], 且报废量呈逐年增长趋势, 而大量的废旧锂离子电池也将随之产生。除此之外, 笔记本电脑、平板电脑、相机及新型动力汽车等报废也会产生大量废旧锂离子电池。废旧锂离子电池中不仅含钴、锂、铜、

铝等金属, 还含有机碳酸酯和六氟磷酸锂等, 处理不当不仅会浪费资源, 而且会严重污染环境。

近年来, 人们开始重视废旧锂离子电池的环境经济效益^[2], 针对其中有价金属的综合回收, LAIN^[3]提出火法冶金方法从废旧锂离子电池中回收有价金属, 其工艺路线较短, 但能耗较高。采用物理分选、化学浸出法回收废旧锂离子电池的研究很多, 主要针对电

池正极材料铝箔上附着的钴酸锂进行研究,DORELLA 等^[4]研究了采用人工拆卸和手工分离电池正负极的方法富集钴;周旭等^[5]采用锤振破碎、振动筛分与气流分选组合的工艺分离回收废旧锂电池负极材料;秦毅红等^[6]研究了用有机溶剂直接分离钴酸锂和铝箔,有机溶剂蒸馏脱除粘结剂后循环使用的方法;胡传跃等^[7]研究了用碱浸出铝的工艺;ZHANG 等^[8]采用酸浸出、硫酸-双氧水浸出^[9-11]、柠檬酸-双氧水浸出^[12]、生物浸出^[13-15]、萃取^[16-17]和沉淀^[18-20]的方法回收碳酸锂和草酸钴;SUN 等^[21]研究了真空热解结合湿法冶金回收废旧锂电池中有价金属的方法;KIM 等^[22]采用水热法,在 200 °C 下将正极材料与高浓度氢氧化锂反应回收再生的钴酸锂。上述研究大多只针对废旧锂离子电池的正极材料或负极材料进行回收,由于锂离子电池结构较为特殊,不易手工拆解分离,考虑到实际应用,需要进行机械破碎、分选,正、负极材料会混合在一起,上述方法实用性不强,很难满足实际应用需求,因此,需要开发一种能满足实际应用的综合回收方法。而锂离子电池经破碎、分离出铜铝和有机薄膜后,剩余粉末主要含金属钴、锂、铜、铝和镍,其来源分别为钴酸锂、铜箔、铝箔、铝外壳和导电镍片极耳,这 5 种元素需要同时浸出和分离,目前的研究大多只针对钴酸锂正极材料进行回收,而对于破碎过程中混入的铜、铝和镍杂质的浸出和分离涉及很少。

本文作者针对废旧锂离子电池研究易于实际应用的破碎和分选方法,使铜箔、铝箔和铝外壳以铜铝混合物形式回收。考虑到硫代硫酸钠的还原能力、化学稳定性等优于双氧水,在硫酸-硫代硫酸钠体系中研究含少量铜、铝、镍的钴酸锂粉末的浸出和回收。

1 实验

1.1 原料、试剂及设备

原料:废旧手机锂离子电池。

试剂:硫酸、硫代硫酸钠、氢氧化钠、磺化煤油、草酸、无水碳酸钠和磷酸三正丁酯(TBP)等均为分析纯,磷酸二异辛酯(P204)、异辛基膦酸单异辛脂(P507)为工业级。

设备:剪切式破碎机、电热鼓风干燥箱、电子天平、调温电热套、精密增力电动搅拌器、循环水式多用真空泵、高功率数控超声波清洗器、万用电炉、直流电源和高压电选机等。

1.2 实验方法

1.2.1 破碎及分选

采用剪切式破碎机湿式破碎废旧锂离子电池。在溶液中用超声波辅助分离电极材料上的钴酸锂和碳粉,在溶液表面浮选收集有机薄膜等,在溶液中部振动筛分收集大粒径的铜和铝(还含少量镍),过滤溶液并干燥得到滤渣(含铜、铝和镍等的钴酸锂和碳粉混合物),电选分离出滤渣中的小粒径铜和铝混合物(含少量镍)。称量破碎和分选获得的各类物料,测试电选分离铜和铝等小粒径金属后混合粉末的化学成分。

1.2.2 金属的浸出

以电选后的混合粉末为原料,在硫酸-硫代硫酸钠体系中浸出,考察硫代硫酸钠的浓度、氢离子浓度、液固比、反应温度和反应时间对钴、锂、铜、铝和镍等金属浸出率的影响。

1.2.3 浸出液的除杂、钴和锂的分离、草酸钴和碳酸锂制备

过滤、清洗得到碳粉,并将滤液 pH 值调至 5.0,考察陈化温度对除铜、铝、镍及钴、锂损失的影响,采用 P204 去除剩余铜和镍,采用 P507 分离钴和锂,并制备草酸钴和碳酸锂。分析测试除杂、钴和锂分离过程中的主要金属浓度,采用 XRD 分析物相,SEM 分析草酸钴和碳酸锂的表面形貌,并测试草酸钴和碳酸锂的化学成分。

1.3 分析方法

溶液 pH 值测定采用 pH-21 型 pH 计(德国塞多利公司生产);常量钴采用 EDTA 络合滴定法测定;锂、微量钴及其他金属元素采用 ICP6500 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国热电公司生产)测定;物相的定性分析采用 X'pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司生产);表面形貌分析采用 S440 型扫描电子显微镜(德国徕卡公司生产)。

2 结果与讨论

2.1 废旧锂电池的破碎及分选

废旧锂离子电池的电解液含有六氟磷酸锂,易潮解,若采用干法破碎,能与空气中的微量水分发生反应生成氢氟酸等,具有很强的腐蚀性。为保证破碎与分选的环保安全性,先在食盐水中浸泡放电,再用剪切式破碎机湿式破碎。破碎机的筛网尺寸为 10 mm,能快速破碎废旧锂离子电池,同时有效降低能耗。破碎后的电池在溶液中通过超声波辅助浮选和筛选,其

中溶液的表面浮选分离出有机薄膜等, 0.5 mm 筛网通过水流与振动筛选分离出大粒径铜、铝混合物(粒径为 0.5~10 mm), 滤渣沉入底部。

分选完成后, 过滤溶液滤出滤渣, 干燥、电选分离出小粒径铜铝混合物(粒度<0.5 mm), 剩余部分为含少量铜和铝等的钴酸锂和碳粉混合物(粒度<0.5 mm)。过滤后的滤液含有氟和锂离子以及少量的有机电解液, 可循环使用, 待氟离子、锂离子富集再回收锂并环保治理氟等。废旧锂离子电池破碎及分选的具体工艺流程和产出比例见图 1。

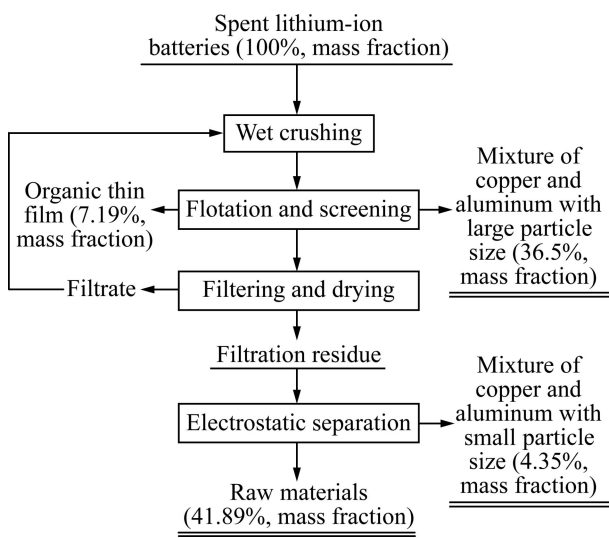


图 1 破碎及分选的工艺流程和产出比例

Fig. 1 Schematic representation of crushing and separation process and their yield ratios

对破碎后的原料进行表面形貌分析, 结果如图 2 所示。利用 HNO₃-HF-H₂O₂ 体系微波消解原料, 过滤定容后定量测定钴、锂、铜、铝和镍的含量, 结果如表 1 所列。由表 1 可知, 约 97%(质量分数)的铜、铝混合物得到回收, 不溶物主要是碳粉。

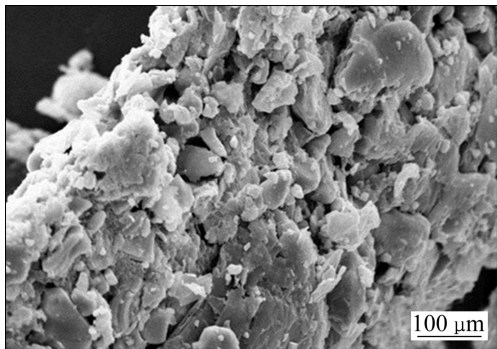


图 2 原料的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of raw material

表 1 原料的主要金属成分

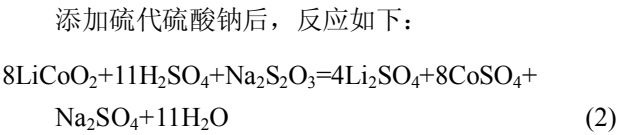
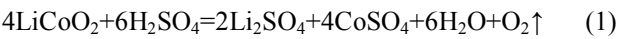
Table 1 Contents of main metallic elements in raw material (mass fraction, %)

Co	Li	Ni	Cu	Al
19.31	3.72	1.67	0.41	0.55

2.2 金属的浸出

2.2.1 硫代硫酸钠浓度对钴、锂、铜、铝和镍浸出率的影响

钴酸锂是一种具有强氧化性的难溶金属复合氧化物, 且 Co³⁺在常温、pH=0.5 条件下即开始水解。为了提高钴酸锂的溶解速度和浸出率, 添加硫代硫酸钠作为还原剂, 能加快 Co³⁺还原为 Co²⁺的反应速度。硫酸与钴酸锂的反应如下:



控制氢离子浓度 4 mol/L、液固比 15:1、反应温度 90 °C、反应时间 2.5 h, 考察硫代硫酸钠浓度对钴、锂、铜、铝和镍浸出率的影响, 结果见图 3。图 3 表明, 当硫代硫酸钠浓度从 0 增至 0.25 mol/L 时, 钴和锂的浸出率分别从 71%和 88%增至 97%和 98%, 继续增加硫代硫酸钠浓度, 钴和锂的浸出率急剧下降, 当硫代硫酸钠浓度增至 0.3 mol/L 时, 钴和锂的浸出率降至 78%和 75%。钴酸锂粉末中的钴以三价形式存在, 溶解过程是一个电化学过程, Co³⁺需被还原为 Co²⁺, 添加还原剂有助于提高浸出速度和效率, 因此, 硫代硫酸钠浓度从 0 增至 0.25 mol/L, 钴酸锂的浸出率显著

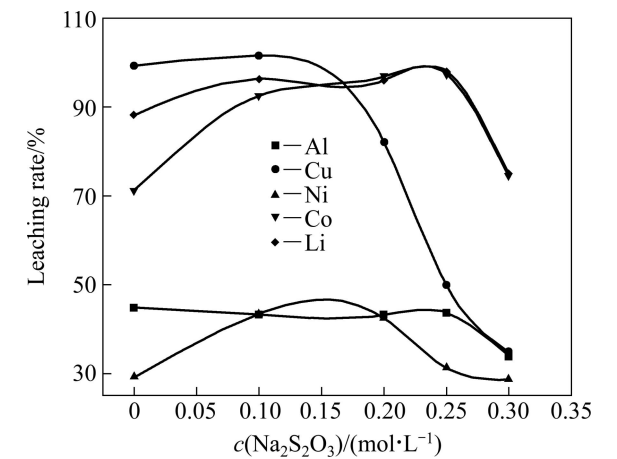
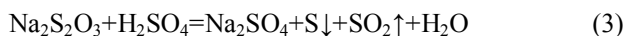


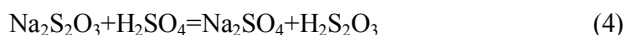
图 3 Na₂S₂O₃ 浓度对 Co、Li、Cu、Al 和 Ni 浸出率的影响

Fig. 3 Effect of Na₂S₂O₃ concentration on leaching rates of Co, Li, Cu, Al and Ni

提高, 而硫代硫酸钠在酸性条件下能发生如下反应:



当硫代硫酸钠浓度继续增至 0.3 mol/L 时, 钴酸锂的浸出率明显下降, 可能是反应生成的硫附着固体颗粒表面而阻碍反应的进行; 当硫代硫酸钠的浓度从 0.15 mol/L 增加到 0.3 mol/L 时, 铜的浸出率急速下降到 35%, 在酸性条件下, 硫代硫酸钠能发生水解, 即



由于硫代硫酸在溶液中不稳定, 自身能发生歧化反应, 即



能与铜离子生成硫化铜或硫化亚铜沉淀, 因此, 当硫代硫酸钠的浓度高于 0.1 mol/L 时, 铜的浸出率急剧降低; 由于铝表面的致密氧化膜在硫酸中具有一定的耐腐蚀性能, 增加硫代硫酸钠的浓度对铝的浸出率影响不大, 其浸出率基本维持在 43% 左右; 镍的浸出包括金属镍和镍酸锂, 镍的浸出率先缓慢增加再缓慢降低。因此, 最优硫代硫酸钠浓度为 0.25 mol/L, 此浓度既能保证钴和锂的浸出率, 又能尽可能减少铜、铝和镍的浸出, 从而简化了后续除杂工序。

2.2.2 氢离子浓度对钴、锂、铜、铝和镍浸出率的影响

控制硫代硫酸钠浓度 0.25 mol/L、液固比 15:1、反应温度 90 °C、反应时间 2.5 h, 考察氢离子浓度对钴、锂、铜、铝和镍浸出率的影响, 结果见图 4。从图 4 可以看出, 当氢离子浓度增至 3 mol/L 时, 钴和锂基本完全浸出, 浓度继续增加, 浸出率基本保持不变; 当氢离子浓度逐步增至 3 mol/L 时, 溶液的氧化

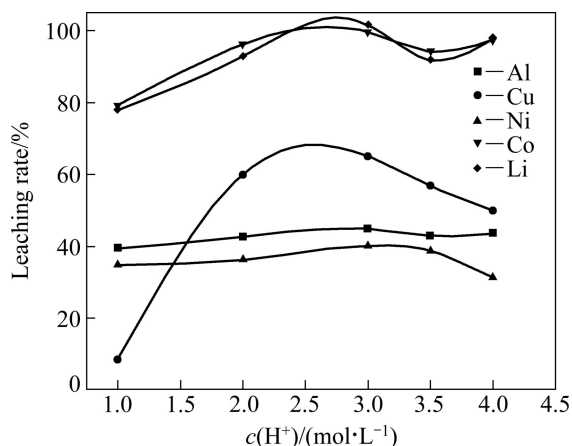


图 4 H^+ 浓度对 Co、Li、Cu、Al 和 Ni 浸出率的影响

Fig. 4 Effect of H^+ concentration on leaching rates of Co, Li, Cu, Al and Ni

性也逐渐增强, 铜的浸出率从 8% 增至 65%, 氢离子浓度继续增大, 铜的浸出率略有下降, 可能是高酸度有利于硫代硫酸钠的水解反应, 而硫代硫酸浓度的增加有利于歧化反应, 生成了少量的硫化铜或硫化亚铜; 氢离子浓度从 1 mol/L 增大到 4 mol/L 的过程中, 镍和铝的浸出率变化不大, 基本维持在 40% 左右。因此, 最佳氢离子浓度为 3 mol/L。

2.2.3 液固比对钴、锂、铜、铝和镍浸出率的影响

控制氢离子浓度 4 mol/L、硫代硫酸钠浓度 0.25 mol/L、反应温度 90 °C、反应时间 2.5 h, 考察液固比对钴、锂、铜、铝和镍浸出率的影响, 结果见图 5。图 5 表明, 当液固比从 6:1 增至 15:1 时, 钴和锂的浸出率分别由 32% 和 31% 增至 97% 和 98%; 继续增大液固比, 浸出率稍有下降; 当液固比从 6:1 增至 20:1 时, 镍和铝浸出率分别从 13% 和 29% 增至 39% 和 45%, 呈逐步上升趋势, 但变化不显著; 但当液固比超过 10:1 时, 铜的浸出率显著降低, 可能是生成了硫化铜或硫化亚铜。因此, 最优液固比为 15:1。

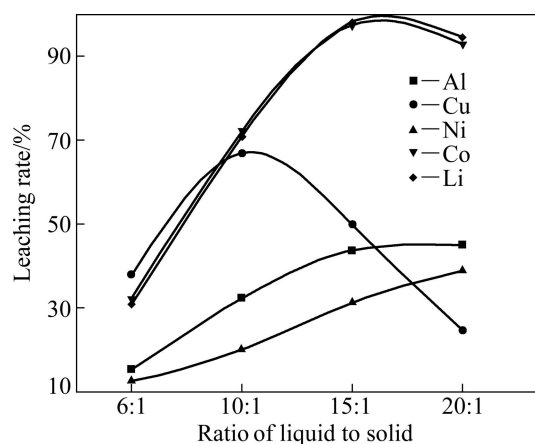


图 5 液固比对 Co、Li、Cu、Al 和 Ni 浸出率的影响

Fig. 5 Effect of ratio of liquid to solid on leaching rates of Co, Li, Cu, Al and Ni

2.2.4 反应温度对钴、锂、铜、铝和镍浸出率的影响

控制氢离子浓度 4 mol/L、硫代硫酸钠浓度 0.25 mol/L、液固比 15:1、反应时间 2.5 h, 考察反应温度对钴、锂、铜、铝和镍浸出率的影响, 结果见图 6。图 6 表明, 当反应温度由 70 °C 上升至 90 °C 时, 钴和锂的浸出率分别由 84% 和 85% 上升至 97%; 当温度继续上升至 100 °C 时, 钴和锂的浸出率分别下降至 82% 和 81%, 当温度超过 90 °C 时, 可能是硫酸与硫代硫酸钠反应消耗了过多的浸出剂, 导致浸出率下降; 而镍和铝的浸出率变化不大; 当温度从 90 °C 上升至 100 °C 时, 铜的浸出率由 50% 上升至 73%, 可能是随着温

度的升高,一方面提高了铜的浸出率,另一方面超过 90 ℃后降低了硫代硫酸钠的利用率^[23]。实验表明:90 ℃时,钴和锂都基本完全浸出,而杂质铜、镍和铝的浸出率在 90 ℃时相对较低,因此,最优反应温度为 90 ℃。

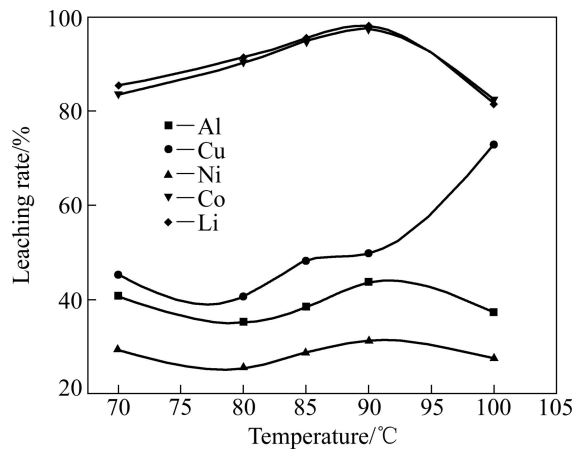


图 6 反应温度对 Co、Li、Cu、Al 和 Ni 浸出率的影响
Fig. 6 Effect of reaction temperature on leaching rates of Co, Li, Cu, Al and Ni

2.2.5 反应时间对钴、锂、铜、铝和镍浸出率的影响

控制氢离子浓度 4 mol/L、硫代硫酸钠浓度 0.25 mol/L、液固比 15:1、反应温度 90 ℃,考察反应时间对钴、锂、铜、铝和镍浸出率的影响,结果见图 7。图 7 表明,钴和锂的浸出率随反应时间的延长而逐步增大,当反应时间由 0.5 h 增加至 3 h 时,钴和锂的浸出率分别由 84%和 93%上升至 97%和 99%;铜和铝的浸出率随反应时间的延长缓慢增大;当反应时间由 0.5 h 增至 1 h 时,镍的浸出率从 22%增至 38%,可能是

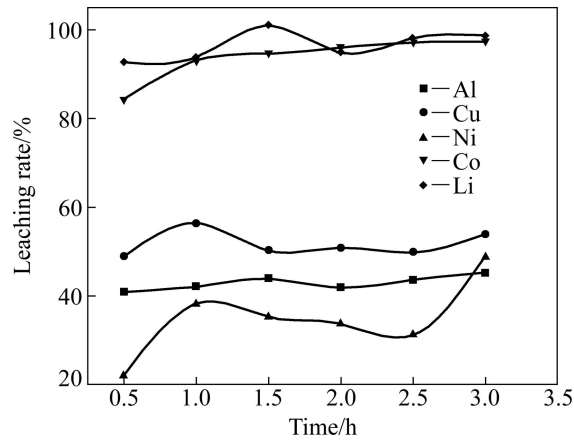


图 7 反应时间对 Co、Li、Cu、Al 和 Ni 浸出率的影响
Fig. 7 Effect of reaction time on leaching rates of Co, Li, Cu, Al and Ni

1 h 时镍酸锂已完全浸出;而当反应时间由 1 h 增至 2.5 h 时,镍的浸出率变化不明显,而反应时间由 2.5 h 增至 3 h 时,镍的浸出率增至 48%。因此,最佳反应时间为 2.5 h,此时既能保证钴和锂的浸出率,又能尽可能减少镍的浸出,从而简化了后续除杂工序。

2.3 浸出液的除杂、钴和锂分离、草酸钴和碳酸锂制备

2.3.1 浸出液的除杂

在最佳浸出条件下,浸出、过滤、清洗得到碳粉,并制得浸出液,主要金属浓度和金属浸出率如表 2 所列。

表 2 浸出液金属浓度和金属浸出率
Table 2 Concentrations of metallic elements in leaching solution and leaching rates of metallic elements

Composition	Concentration/(g·L ⁻¹)	Leaching rate/%
Co	27.25	98.52
Li	5.25	98.52
Ni	2.35	33.25
Al	0.78	43.27
Cu	0.57	49.86

采用氢氧化钠将 pH 值调至 5.0 左右,并配合溶液中剩余的硫代硫酸钠,在合适的陈化温度条件下,通过硫化沉淀、水解沉淀反应,能去除大部分铜、铝和镍,过滤即制得除杂液。实验中考察陈化温度对除铜、铝、镍及钴、锂损失的影响,结果见图 8。

图 8 表明,当温度由 60 ℃升至 80 ℃时,钴的损失率逐步由 8%降至 1%,继续升高温度,损失率再升

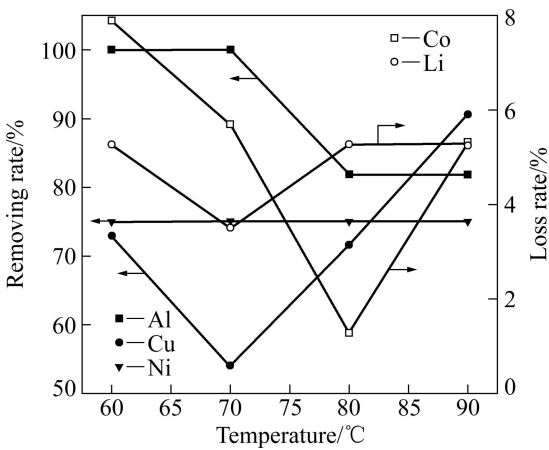


图 8 温度对 Al、Cu 和 Ni 去除率及 Co 和 Li 损失率的影响
Fig. 8 Effect of temperature on removing rates of Al, Cu and Ni and loss rates of Co and Li

至 5%，锂的损失率随温度的升高变化较小。钴损失的原因可能是钴离子参与了硫化沉淀或水解沉淀反应，且产生的沉淀可能会吸附钴离子；锂的损失变化小，其损失原因可能是沉淀吸附了锂离子。镍的去除率维持在 75% 左右，当温度由 60 ℃ 升至 70 ℃ 时，铝被完全去除，继续升高温度，铝的去除率维持在 82%。当温度由 60 ℃ 升至 70 ℃ 时，铜的去除率由 73% 降至 54%，继续升高温度，铜的去除率变大，至 90 ℃ 时，达到 91%。浸出液中还含有过量的硫酸和硫代硫酸钠，在调节 pH 值过程中，金属离子不仅能水解生成沉淀，还能与硫离子反应生成沉淀，产生的胶状沉淀也能吸附部分金属离子，机理比较复杂。综合考虑钴、锂回收率及杂质去除效果，以上数据表明：80 ℃ 为最佳除杂温度。在最佳条件下制得除杂液的主要金属浓度、金属除杂率和损失率如表 3 所列。

通过 P204 单级除杂实验，在考察 P204 与磺化煤油的体积比、皂化率、水相油相体积比($V(O)/V(A)$)、水相 pH 值和萃取时间对杂质去除率和钴回收率的影响基础上，得到 P204 单级除杂的最佳条件：P204 与磺化煤油体积比 1:9， $V(O)/V(A)$ 1:1、水相 pH 值 2.0、皂化率 70%、萃取时间 15 min。萃取液与萃余液金属离子浓度如表 4 所列。由表 4 可知，经 P204 单级除杂，铜全部进入有机相，铝基本进入有机相，镍全部

表 3 除杂液金属浓度、金属除杂率和损失率

Table 3 Concentrations of metallic elements in solution of purification, removing rates and loss rates of metallic elements

Composition	Concentration/ (g·L ⁻¹)	Removing rate/%	Loss rate/%
Co	26.90	—	1.28
Li	4.97	—	5.33
Ni	0.59	74.89	—
Al	0.14	82.05	—
Cu	0.17	70.18	—

表 4 萃取液与萃余液的金属浓度

Table 4 Concentrations of metallic elements in extract liquor and raffinate

Composition	Concentration in extract liquor/(g·L ⁻¹)	Concentration in raffinate/(g·L ⁻¹)
Co	6.59	20.31
Cu	0.17	0
Li	0.02	4.95
Al	0.13	0.01
Ni	0	0.59

留在水相，钴大部分留在水相，锂基本留在水相。通过三级萃取后，钴和锂的回收率都高于 99%。

2.3.2 萃取分离钴和锂

通过 P507 单级萃取实验，考察 P507、磺化煤油与 TBP 的体积比、皂化率、水相油相体积比、水相 pH 值和萃取时间对杂质去除率和钴回收率的影响，得到 P507 单级萃取的最佳条件：P507、磺化煤油与 TBP 的体积比 2.5:7:0.5、皂化率 70%、水相油相比 1:2、水相 pH 值 3.5、萃取时间 10 min，萃取液与萃余液中金属浓度如表 5 所列。

表 5 萃取液与萃余液中的金属浓度

Table 5 Concentrations of metallic elements in extract liquor and raffinate

Composition	Concentration in extract liquor/(g·L ⁻¹)	Concentration in raffinate/(g·L ⁻¹)
Co	15.26	5.05
Li	0.23	4.72
Ni	0.05	0.54

2.3.3 草酸钴和碳酸锂的制备

经 P507 三级萃取，向萃取液加入 3% 草酸溶液反萃，40 ℃ 保温，搅拌、分相、过滤、洗涤，80 ℃ 烘干，制得草酸钴，钴的回收率高于 99%。利用 XRD 对所得草酸钴粉末进行物相分析，结果如图 9 所示。物相结果显示其峰型尖锐，基本平滑，无杂峰存在，结晶良好。SEM 分析表明，其为针状结晶，团聚现象严重，如图 10 所示。经测试，草酸钴纯度为 98.4%。

将萃余液加热至 95 ℃，加入饱和碳酸钠溶液，反应 10 min，趁热过滤、水洗、烘干制得碳酸锂粉末，锂回收率高于 98%。利用 XRD 对所得碳酸锂粉末进

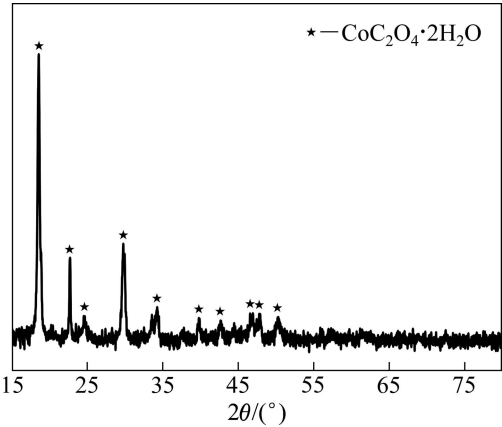


图 9 草酸钴的 XRD 谱
Fig. 9 XRD pattern of cobalt oxalate

行物相分析, 结果如图 11 所示。物相结果显示其峰型尖锐, 基本平滑, 无杂峰存在, 结晶良好。利用 SEM 分析碳酸锂的形貌, 结果如图 12 所示。图 12 表明, 碳酸锂为片状结晶, 经测试, 碳酸锂纯度为 99.3%。

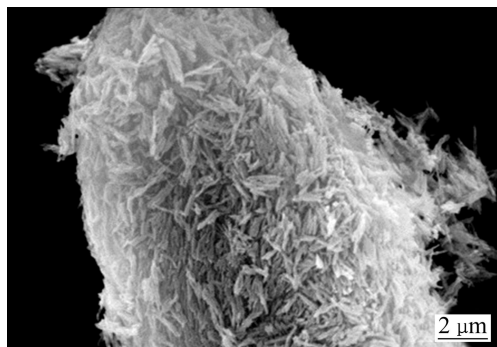


图 10 草酸钴的 SEM 像

Fig. 10 SEM image of cobalt oxalate

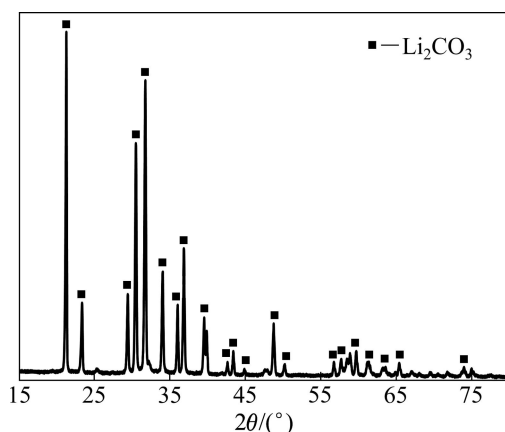


图 11 碳酸锂的 XRD 谱

Fig. 11 XRD pattern of lithium carbonate

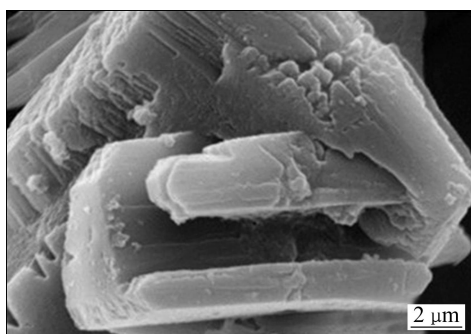


图 12 碳酸锂的 SEM 像

Fig. 12 SEM image of lithium carbonate

3 结论

1) 采用机械湿式破碎、超声波辅助分选出约 97%

铜、铝混合物和有机薄膜等作为粗原料回收利用, 采用硫酸-硫代硫酸钠浸出分离钴、锂、铜、铝和镍, 并回收钴和锂及碳粉。

2) 硫酸-硫代硫酸钠体系浸出的最佳条件如下: 氢离子浓度 3 mol/L、硫代硫酸钠浓度 0.25 mol/L、液固比 15:1、反应温度 90 °C、反应时间 2.5 h。此条件下钴和锂的浸出率高于 97%。

3) 综合考虑钴、锂回收率及杂质去除效果, 最佳沉淀除杂温度为 80 °C, pH 值为 5.0; 再通过 P204 三级萃取除杂, P507 三级萃取分离钴和锂, 草酸溶液反萃制得草酸钴的纯度为 98.4%; 萃余液加入饱和碳酸钠制得碳酸锂的纯度为 99.3%。综合来看, 钴的回收率高于 95%, 锂的回收率高于 90%。

REFERENCES

- [1] YU J L, WILLIAMS E, JU M. Analysis of material and energy consumption of mobile phones in China[J]. Energy Policy, 2010, 38(8): 4135-4141.
- [2] 何向明, 李建刚, 王 莉, 任建国. 锂离子电池发展的前瞻[J]. 电池, 2008, 38(4): 221-224.
HE Xiang-ming, LI Jian-gang, WANG Li, REN Jian-guo. Prospect of the development of Li-ion batteries[J]. Battery Bimonthly, 2008, 38(4): 221-224.
- [3] LAIN M J. Recycling of lithium ion cells and batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001, 97/98: 736-738.
- [4] DORELLA G, MANSUR M B. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues[J]. Journal of Power Sources, 2007, 170(1): 210-215.
- [5] 周 旭, 朱曙光, 次西拉姆, 贺文智, 李光明, 黄菊文. 废旧锂离子电池负极材料的机械分离与回收[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3082-3086.
ZHOU Xu, ZHU Shu-guang, CIXI La-mu, HE Wen-zhi, LI Guang-ming, HUANG Ju-wen. Mechanical separation and recovery process of anode materials from spent lithium-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3082-3086.
- [6] 秦毅红, 齐 申. 有机溶剂分离法处理废旧锂离子电池[J]. 有色金属, 2006(1): 13-16.
QIN Yi-hong, QI Shen. The treatment of waste lithium-ion batteries by organic solvent partition process[J]. Nonferrous Metals, 2006(1): 13-16.
- [7] 胡传跃, 郭 军, 汪形艳, 崔 佳, 易 涛. 从废旧锂离子电池中回收钴和铝的工艺[J]. 电池, 2006, 36(6): 481-482.
HU Chuan-yue, GUO Jun, WANG Xing-yan, CUI Jia, YI Tao. Recycling technology for Co and Al from spent Li-ion batteries[J]. Battery Bimonthly, 2006, 36(6): 481-482.
- [8] ZHANG P W, YOKOYAMA T, ITABASHI O, SUZUKI T M,

- INOUE K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries[J]. Hydrometallurgy, 1998, 47(2/3): 259–271.
- [9] PAULINO J F, BUSNARDO N G, AFONSO J C. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 843–849.
- [10] KANG J, SENANAYAKE G, SOHN J, SHIN S M. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272[J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3/4): 168–171.
- [11] FERREIRA D A, PRADOS L M Z, MAJUSTE D, MANSUR M B. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 187(1): 238–246.
- [12] LI L, GE J, WU F, CHEN R, CHEN S, WU B. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1/3): 288–293.
- [13] MISHRA D, KIM D J, RALPH D E, AHN J G, RHEE Y H. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Waste Management, 2008, 28(2): 333–338.
- [14] XIN B P, ZHANG D, ZHANG X, XIA Y T, WU F, CHEN S, LI L. Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(24): 6163–6169.
- [15] 辛宝平, 朱庆荣, 李是珅, 李 丽, 吴 锋. 生物淋滤溶出废旧锂离子电池中钴的研究[J]. 北京理工大学学报, 2007, 27(6): 551–555.
- XIN Bao-ping, ZHU Qing-rong, LI Shi-shen, LI Li, WU Feng. Study on the release of Co from retrieved Li-ion batteries by bioleaching[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2007, 27(6): 551–555.
- [16] PRESTON J S, Du PREEZ A C. Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines[J]. Hydrometallurgy, 2000, 58(3): 239–250.
- [17] PRANOLO Y, ZHANG W, CHENG C Y. Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system[J]. Hydrometallurgy, 2010, 102(1/4): 37–42.
- [18] TABAK H H, SEHARP R, BUREKLE J, KAWAHARA F K, GOVIND R. Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: I. Metal precipitation for recovery and recycle[J]. Biodegradation, 2003, 14(3): 423–426.
- [19] WANG R C, LIN Y C, WU S H. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(3/4): 194–201.
- [20] ZHU S G, HE W Z, LI G M, ZHOU X, ZHANG X J, HUANG J W. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 2274–2281.
- [21] SUN L, QIU K Q. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 194: 378–384.
- [22] KIM D S, SOHN J S, LEE C K, LEE J H, HAN K S, LEE Y L. Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 2004, 132(1/2): 145–149.
- [23] 孙召明. 从低品位矿堆浸液中分离回收铜镍[D]. 长沙: 中南大学, 2004: 40–41.
- SUN Zhao-ming. Separation and recovery of copper and nickel from the heap leaching solution of low grade ore[D]. Changsha: Central South University, 2004: 40–41.

(编辑 陈卫萍)